Über das Schwefeldioxyd-nitrosylfluorid (Nitrososulfurylfluorid)

Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von
Diplom-Chemiker **Heinz Massat**
geb. zu Jastrow/Pom.

Würzburg 1955

1. Referent: Prof. Dr. F. SEEL

2. Referent: Prof. Dr. G. FISCHER

Sonderabdruck aus ***Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie***
Bd. 280 · Heft 4 · 1955
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH IN LEIPZIG
Printed in Germany

Über das Nitrososulfurylfluorid

Von F. Seel und H. Massat *)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

*) Dissertation, Univ. Würzburg, 1955

Tag der mündl. Prüfung:
25. Febr. 1955

Inhaltsübersicht

Die von Balz und Mailänder aufgefundene Verbindung $SO_2 \cdot NOF$, welche im Hinblick auf ihr Verhalten gegenüber Chlor und Brom und ihre relative Beständigkeit gegenüber Sauerstoffüberträgern als Nitrososulfurylfluorid anzusprechen ist, wurde eingehend untersucht. Es wurden einige Bildungsweisen für FSO_2NO aufgefunden, welche im Prinzip auf der Umsetzung NO^+ (Nitrosylverbindung) + SO_2F^- (Fluorsulfinat) beruhen.

Unter eigenem Gasdruck (3100 Torr) schmolz die bei normalem Druck sublimierende Verbindung bei 8° C. Aus der Bestimmung der Gasdichte eines äquimolekularen SO_2-NOF-Gemisches ergab sich, daß die Verbindung im gasförmigen Zustand weitgehend dissoziiert ist.

FSO_2NO reagiert auch in dem Temperaturbereich, in welchem es nur in geringem Maße in seine Komponenten dissoziiert ist, wie ein äquimolares Gemisch von SO_2 und NOF. Lediglich die Umsetzungen mit Chlor und Brom, welche zu FSO_2Cl und FSO_2Br führen, zeigen, daß in der Verbindung die Atomgruppe FSO_2 enthalten ist. Die Hydrolyse und die Alkoholyse ergeben neben SO_2 die Produkte der Solvolyse von NOF. Anorganische wie organische Säurechloride ersetzen bei der Umsetzung mit FSO_2NO ebenso wie mit NOF das Chlor durch Fluor, wobei die Fluorosäuren bildenden Fluoride bei Anwendung eines Überschusses von FSO_2NO die Nitrosylsalze der entsprechenden Fluorosäuren ergeben. (Auf diese Weise konnten z. B. aus $TiCl_4$, $SeCl_4$ und $TeCl_4$ die bisher unbekannten Verbindungen $(NO)_2[TiF_6]$, $(NO)_2[SeF_6]$ und $(NO)_2[TeF_6]$ dargestellt werden.) Bemerkenswerterweise wurden die Trichloride von Phosphor, Arsen, Antimon und Jod durch FSO_2NO ebenso wie durch NOF in die Nitrosylsalze der Hexafluorosäuren der Oxydationsstufe fünf dieser Elemente übergeführt.

In präparativer Hinsicht bietet FSO_2NO als „stabilisiertes" NOF Vorteile, da es leicht rein dargestellt und im Tiefkühlschrank in Glasgefäßen aufbewahrt werden kann.

1. Zusammenhang der Untersuchung

Im Jahre 1934 beschrieben Balz und Mailänder[1]) ein „eigenartiges Kondensationsprodukt", welches beim Einleiten von Nitrosylfluorid-Gas in verflüssigtes Schwefeldioxyd in Form farbloser, glitzernder Kristallblättchen ausfällt. Die Verbindung erwies sich als

[1]) G. Balz u. E. Mailänder, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 161 (1934).

leicht sublimierbar. In geschlossenen Glasampullen schmolz sie bereits unterhalb Raumtemperatur zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich offenbar infolge langsamer Umsetzung mit dem Glas allmählich grünblau färbte. Der Dampf des „Schwefeldioxyd-nitrosylfluorids" griff ebenso wie reines Nitrosylfluorid Quecksilber und (langsamer) Glas unter Bildung von Stickoxyd bzw. Stickoxyd und Stickstoffdioxyd an. Hieraus schlossen BALZ und MAILÄNDER, daß die Verbindung in Dampfform weitgehend dissoziiert ist. Das Produkt wurde erstmals von MEIER[2]) analysiert. Hierbei bestätigte sich die Vermutung der Entdecker: es ergab sich, daß die beiden Komponenten im äquimolekularen Verhältnis miteinander reagieren.

SEEL und MEIER[3]) fanden, daß sich $SO_2 \cdot NOF$ in wechselnden Ausbeuten bei der Umsetzung von Dinitrosyldisulfat mit Tetramethylammoniumfluorsulfinat in flüssigem Schwefeldioxyd bildet:

$$(NO)_2[S_2O_7] + 2\,N(CH_3)_4[SO_2F] \rightarrow [N(CH_3)_4]_2[S_2O_7] + 2\,SO_2 \cdot NOF.$$

Von MEIER[2]) wurden auch einige weitere Umsetzungen mit $SO_2 \cdot NOF$ ausgeführt. So bildete sich z. B. mit Borfluorid Nitrosylfluoborat ($SO_2NOF + BF_3 \rightarrow SO_2 + NO[BF_4]$) und mit Schwefeltrioxyd Nitrosylfluorsulfonat ($SO_2 \cdot NOF + SO_3 \rightarrow SO_2 + NO[SO_3F]$). Es wurde damals bereits vermutet, daß das Schwefeldioxyd-nitrosylfluorid das Fluorid der (unbekannten) Nitrososulfonsäure, $ON \cdot SO_2OH$, ist, welche als Zwischenglied der Bleikammersynthese der Schwefelsäure und der RASCHIGschen Hydroxylamin-synthese ein gewisses Interesse beansprucht[4]). Aus der Vielzahl von Reaktionen, welche im nachfolgenden beschrieben sind, heben sich einige ab, welche die Hypothese hinsichtlich der Konstitution der Verbindung recht wahrscheinlich erscheinen lassen. (Die Versuche zeigten, daß in der Verbindung die Atomgruppe FSO_2 enthalten ist, und daß das Schwefelatom „koordinativ gesättigt" ist.)

2. Beschreibung der Untersuchungen und ihrer Ergebnisse

a) Darstellung des Nitrososulfurylfluorids

Zunächst wurde versucht, durch Variation der Nitrosylkomponente die von SEEL und MEIER[3]) gefundene Darstellungsmethode für FSO_2NO zu verbessern. Nitrosylschwefelsäure (= Nitrosylhydrogensulfat)

[2]) H. MEIER, Diss. T. H. München, 1952.

[3]) F. SEEL u. H. MEIER, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 202 (1953).

[4]) Vgl. F. RASCHIG, Liebigs Ann. Chem. **241**, 203 (1887); F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin, 1924, S. 7—13; F. SEEL u. H. MEIER, l. c. S. 205.

reagierte mit Tetramethylammoniumfluorid in flüssigem Schwefeldioxyd (= $[N(CH_3)_4]SO_2F$) unter Entwicklung von Stickoxyd. Offensichtlich lief in diesem Falle der bereits von SEEL und MEIER[3]) aufgefundene, durch das Sulfat-ion ausgelöste Reaktionsmechanismus ab, bei welchem NO^+ durch SO_2 zu NO reduziert wird:

$$2\,NO[SO_4H] + 4\,SO_2F^- \rightarrow 2\,NO^+ + 2\,SO_4^{2-} + 2\,FHF^- + 4\,SO_2$$

$$2\,NO^+ + SO_4^{2-} + SO_2 \rightarrow 2\,NO + 2\,SO_3^{5}).$$

Die Umsetzung von Nitrosyl-chloroantimonat(V) ergab bei Einsatz einer zur Bildung von SbF_6^- genügenden Menge Fluorid das gewünschte FSO_2NO in etwa 50proz. Ausbeute:

$$NO[SbCl_6] + 7\,FSO_2^- \rightarrow FSO_2NO + SbF_6^- + 6\,Cl^- + 6\,SO_2.$$

Schließlich wurde ein Gemisch von Nitrosylchlorid und Schwefeldioxyd durch auf 120 bis 130° C erhitztes Kaliumfluorsulfinat geleitet und das abziehende Gasgemisch kondensiert. Auch hierbei entstand FSO_2NO, jedoch nur in geringer Ausbeute ($NOCl + KSO_2F \rightarrow FSO_2NO + KCl$).

Nachdem diese Bildungsweisen des Nitrososulfurylfluorids hinsichtlich der Ausbeute so unbefriedigend waren, daß sich die zeitraubende Darstellung der Ausgangsstoffe NOCl, $NO[SbCl_6]$, $[N(CH_3)_4]SO_2F$ bzw. KSO_2F nicht lohnte, wurde zur Gewinnung größerer Substanzmengen stets Nitrosylfluorid mit flüssigem Schwefeldioxyd vereinigt. Als bequemste Methode zur Herstellung von NOF erwies sich die bereits von RUFF[6]) aufgefundene Synthese von Nitrosylfluorid aus Stickoxyd und elementarem Fluor ($2\,NO + F_2 \rightarrow 2\,NOF$).

Versuche, die Herstellung von freiem Fluor zu umgehen, führten zu einigen neuen Bildungsweisen für Nitrosylfluorid: Im Hinblick auf den Stoffumsatz lassen sich der von BALZ und MAILÄNDER[1]) aufgefundenen Reaktion $NO[BF_4] + KF \rightarrow NOF + KBF_4$ die in flüssigem Nitrosylchlorid verlaufenden Umsetzungen

$$N_2O_4\ (\rightleftarrows NONO_3) + N(CH_3)_4F \rightarrow NOF + N(CH_3)_4NO_3$$

$$NOBF_4 + N(CH_3)_4F \rightarrow NOF + N(CH_3)_4BF_4$$

an die Seite stellen, welche im Prinzip auf der Ionenreaktion $NO^+ + F^- \rightarrow NOF$ beruhen. (Die Methode von BALZ und MAILÄNDER beruht auf der thermischen Spaltung von $NOBF_4$ in NOF und BF_3!) Das gebildete NOF konnte zusammen mit einem Anteil NOCl in flüssiges SO_2 eindestilliert werden. Beide Umsetzungen erwiesen sich für die Herstellung kleinerer FSO_2NO-Mengen geeignet, erschienen jedoch im Hinblick auf das Reaktionsmedium unbequem.

---

[5]) Das gebildete Schwefeltrioxyd kann durch SO_4^{2-} oder F^- zu $S_2O_7^{2-}$ bzw. SO_3F^- gebunden werden.

[6]) O. RUFF, W. MENZEL u. W. NEUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 293 (1932).

b) Physikalische Eigenschaften des Nitrososulfurylfluorids

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde eine Substanzprobe in ein Hostaflonröhrchen einsublimiert, welches über ein angekittetes, abschmelzbares Silberröhrchen mit der Vakuumapparatur verbunden war. In dem Hostaflonröhrchen schmolz die Substanz unter ihrem eigenen Gasdruck bei 8 bis 9° C zu einer Lösung von NOF (bzw. FSO_2NO) in flüssigem SO_2. In einem Quarzrohr mit angeschmolzenem Quarzspiralmanometer ergab sich bei einem Gasdruck von 3100 Torr der Schmelzpunkt 8° C für FSO_2NO. (SO_2 besitzt bei 8° C einen Dampfdruck von 1650 Torr.)

Durch Messen des Gasdruckes einer vollständig verdampften Substanzprobe (deren Gewicht analytisch bestimmt wurde) konnte ermittelt werden, daß FSO_2NO bei 430 Torr Gasdruck und 19° C zu etwa 70% in seine Komponenten SO_2 und NOF dissoziiert ist. Die Bestimmung des Gasdrucks über der festen Substanz ergab die in Tabelle 1 mitgeteilten Werte. Bei etwa −18° C erreicht der Gasdruck über festem FSO_2NO 760 Torr.

Tabelle 1
Gasdruck über festem FSO_2NO

Temperatur im °C	−70	−50	−40	−35	−30	−25	−20
Gasdruck in Torr	2	36	107	178	285	436	633

Tabelle 2
Gasdruck über einer Suspension von FSO_2NO in flüssigem SO_2

Temperatur in °C	−45	−40	−35	−30	−25	−20	−15	−10
Gasdruck d. Suspension in Torr	102	164	242	318	469	621	797	
Dampfdruck von SO_2 in Torr .	117	162	217	286	371	477	605	760

Unterhalb −40° C erniedrigt in flüssigem Schwefeldioxyd suspendiertes FSO_2NO den Dampfdruck von SO_2 merklich. (Dies deutet darauf hin, daß FSO_2NO in flüssigem Schwefeldioxyd etwas löslich ist.) Oberhalb −35° C macht sich der „Zersetzungsdruck" der Verbindung bemerkbar, bei etwa −16° C erreicht der Gasdruck über einer Suspension von FSO_2NO in fl. SO_2 760 Torr (vgl. Tabelle 2).

c) Chemische Eigenschaften des Nitrososulfurylfluorides

Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen mit Nitrososulfurylfluorid wurden stets unterhalb −10° C (d. h. unterhalb des Siedepunkts des flüssigen Schwefeldioxyds) durchgeführt. Als Medium diente im allgemeinen flüssiges SO_2, welches ein gutes Lösevermögen für viele an-

organische und organische Verbindungen aufweist. In einigen Fällen wurde auch flüssiges Nitrosylchlorid als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel verwandt.

Obwohl FSO_2NO bei niedrigen Gasdrucken in Quarz- und Glasgefäßen praktisch unzersetzt sublimiert und bei tiefen Temperaturen (d. h. in Alkohol-Trockeneis-Bädern) darin auch längere Zeit aufbewahrt werden kann, erwiesen sich derartige Gefäße für Umsetzungen mit FSO_2NO als ungeeignet. Bereits bei —10°C greift FSO_2NO (bzw. das durch seine Dissoziation entstandene Nitrosylfluorid) Quarz und Glas merklich unter Bildung von Nitrosylfluosilicat (im Falle von Glas auch Alkalifluorid), N_2O_3 und SO_2 an, wobei sich weiterhin ein Teil des N_2O_3 mit SO_2 zu Nitrosyldisulfat umsetzt:

$$SiO_2 + 6\,FSO_2NO \rightarrow (NO)_2[SiF_6] + 2\,N_2O_3 + 6\,SO_2$$
$$(Na_2O + 2\,FSO_2NO \rightarrow 2\,NaF + N_2O_3 + 2\,SO_2)$$
$$3\,N_2O_3 + 2\,SO_2 \rightarrow (NO)_2[S_2O_7] + 4\,NO.$$

Nach Umsetzungen in Quarz- und Glasgefäßen enthielten die Reaktionsprodukte deshalb stets mehr oder weniger $(NO)_2[SiF_6]$ und $(NO)_2[S_2O_7]$. Insbesondere infolge seiner Transparenz erwies sich als ideales Gefäßmaterial für Umsetzungen mit FSO_2NO „Hostaflon" (Polytrifluorchloräthylen).

α) Umsetzungen von FSO_2NO mit Elementen. Metalle — auch unedle, wie Li, Na, Mg, Al, Sn, Pb — wurden durch FSO_2NO nicht merklich angegriffen. Allein das flüssige Quecksilber setzte sich unter Entwicklung von Stickoxyd rasch zu Hg_2F_2 um. (Eine $HgCl_3NO$ entsprechende Additionsverbindung von NOF an HgF_2 entstand nicht.) Offensichtlich wurden die festen Metalle durch eine Fluoridschicht „passiviert", was beim flüssigen Quecksilber infolge der sich leicht erneuernden Oberfläche nicht möglich ist.

Chlor und Brom ergaben mit FSO_2NO Sulfurylchlorfluorid und Sulfurylbromfluorid neben NOCl bzw. NOBr. (Mit Nitrosylfluorid setzen sich Chlor und Brom nicht um!) Auf Jod wirkte FSO_2NO ebensowenig ein wie NOF. Schwefel wurde nicht angegriffen, während sich Selen mit FSO_2NO zu $(NO)_2[SeF_6]$ umsetzte. Farbloser Phosphor wurde durch FSO_2NO oberflächlich in $NO[PF_6]$ umgewandelt. Arsen und Antimon reagierten zu $NO[AsF_6]$ und $NO[SbF_6]$.

β) Hydrolyse von FSO_2NO. Wasser zersetzte FSO_2NO in SO_2, N_2O_3 und HF, sowie die Umwandlungsprodukte von salpetriger Säure mit schwefliger Säure, NO und H_2SO_4. (Insbesondere bei Einwirkung eiskalten Wassers konnte das primär gebildete N_2O_3 gut beobachtet werden.) Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxyden zersetzten FSO_2NO unter Bildung von Sulfit, Nitrit und Fluorid:

$$FSO_2NO + 4\,OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + NO_2^- + F^- + 2\,OH_2.$$

Infolge der Feuchtigkeitsempfindlichkeit von FSO_2NO mußte bei sämtlichen Umsetzungen darauf geachtet werden, daß die Apparaturen vollkommen trocken waren.

Während FSO_2NO (ebenso wie NOF) trockenes Glas verhältnismäßig wenig unter Bildung eines irisierenden Überzuges angriff, wurden Glas und Quarz in feuchtem Zustand stark angeätzt.

γ) Umsetzungen mit Halogeniden. Bereits Ruff[7])[8]) sowie Balz und Mailänder[1]) wiesen dar aufhin, daß Nitrosylfluorid mit verschiedenen Fluoriden unter Bildung von Additionsverbindungen reagiert. (Es handelt sich hierbei um die Nitrosylsalze von Fluorosäuren.) Entsprechende Umsetzungen ließen sich auch mit FSO_2NO ausführen. So setzten sich Bor- und Siliciumfluorid mit FSO_2NO unter Bildung von Nitrosylfluoborat und Nitrosylfluosilicat um:

$$FSO_2NO + BF_3 \rightarrow SO_2 + NO[BF_4]$$
$$2\,FSO_2NO + SiF_4 \rightarrow 2\,SO_2 + (NO)_2[SiF_6].$$

Die Umsetzung mit Borfluorid wurde gelegentlich zur quantitativen Bestimmung von FSO_2NO benutzt. ($NO[BF_4]$ wurde erstmals auf anderem Wege von Wilke-Dörfurt und Balz[9]) dargestellt.)

Sämtliche untersuchten, in fl. SO_2 löslichen Chloride (abgesehen von dem schwerlöslichen Quecksilber(II)-chlorid) setzten sich mit FSO_2NO unter Bildung von Fluorverbindungen und Nitrosylchlorid um. Bortrichlorid reagierte mit FSO_2NO je nach dem Mischungsverhältnis zu BF_3 bzw. $NO[BF_4]$:

$$BCl_3 + 3\,FSO_2NO \rightarrow BF_3 + 3\,NOCl + 3\,SO_2$$
$$BCl_3 + 4\,FSO_2NO \rightarrow NO[BF_4] + 3\,NOCl + 4\,SO_2.$$

Bei der Umsetzung von Aluminiumchlorid entstand nur AlF_3 und nicht die dem sehr stabilen $NO[AlCl_4]$ entsprechende Fluorverbindung $NO[AlF_4]$. Ebensowenig führte die Umsetzung von $NO[AlCl_4]$ mit FSO_2NO zu $NO[AlF_4]$[10]). Siliciumtetrachlorid ergab mit überschüssigem FSO_2NO in guter Ausbeute Nitrosylfluosilicat:

$$SiCl_4 + 6\,FSO_2NO \rightarrow (NO)_2[SiF_6] + 4\,NOCl + 6\,SO_2.$$

(Diese Verbindung hatten offensichtlich bereits mehrere Forscher in Händen: Ruff und Stäuber[7]) erhielten bei ihren Versuchen mit NOF in Glasgefäßen eine farblose Salzkruste, die nach ihrer Meinung „salpetrigsaure Salze" enthielt. Woolf[11]) erhielt aus SiO_2, BrF_3 und $(NO)_2S_2O_7$ eine Verbindung, der er — ohne sie analysiert zu haben —

[7]) O. Ruff u. K. Stäuber, Z. anorg. Chem. **47**, 190 (1905).

[8]) O. Ruff, K. Stäuber u. H. Graf, Z. anorg. Chem. **58**, 325 (1908).

[9]) E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Z. anorg. allg. Chem. **159**, 219 (1927).

[10]) Auch bei der Umsetzung von $NO[AlCl_4]$ in flüssigem Bromtrifluorid konnte A. A. Woolf[11]) kein $NO[AlF_4]$ erhalten.

[11]) A. A. Woolf, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1053.

die Formel $(NO)_2[SiF_6]$ zuschrieb.) Nitrosylfluosilicat dissoziiert bereits bei Raumtemperatur merklich in NOF und SiF_4. (In Glasampullen kann es deshalb — im Gegensatz zum sehr beständigen $NO[BF_4]$ — bei Raumtemperatur nicht aufbewahrt werden.)

Wesentlich beständiger als $(NO)_2[SiF_6]$ sind Dinitrosylfluotitanat, $(NO)_2[TiF_6]$, und Dinitrosylfluostannat, $(NO)_2[SnF_6]$, welche sich aus Titan- und Zinntetrachlorid mit überschüssigem FSO_2NO bilden. $(NO)_2[TiF_6]$ ist bisher nicht beschrieben worden. Es sublimiert im Hochvakuum bei etwa 180° C. Auch nach längerer Zeit spaltet es kein Nitrosylfluorid ab. Wie alle Nitrosylsalze ist die Verbindung sehr hygroskopisch, mit einem Tropfen Wasser entwickelt sie sofort Stickoxyde („Wassertropfentest"). $(NO)_2[SnF_6]$ wurde bereits von Woolf aus NOCl, BrF_3 und SnF_4 bzw. $(NO)_2[SnCl_6]$ hergestellt[11]).

Die Trichloride von Phosphor, Arsen und Antimon reagierten mit FSO_2NO in sehr einheitlicher Weise unter Bildung der Nitrosylsalze der Hexafluorosäuren der fünfwertigen Elemente, wobei ein Teil des Nitrosylfluorids zu Stickstoffmonoxyd reduziert wurde:

$$P(As,Sb)Cl_3 + 6\,FSO_2NO \rightarrow NO[P(As,Sb)F_6] + 2\,NO + 3\,NOCl + 6\,SO_2.$$

Die Umsetzung von PCl_3 ergab außerdem auch Phosphortrifluorid. ($NO[PF_6]$ wurde erstmals von Lange[12]) aus NOF und PF_5 erhalten, jedoch nicht analysiert. Auf anderem Wege wurde die Verbindung später von Seel und Gössl[13]), Jonas[14]) sowie Woolf[11]) hergestellt und analysiert. $NO[AsF_6]$ und $NO[SbF_6]$ wurden bereits von Ruff[8]) aus AsF_3 und SbF_5 hergestellt und näher untersucht. Im Gegensatz zu $NO[PF_6]$ sind $NO[AsF_6]$ und $NO[SbF_6]$ äußerst stabil; sie lassen sich — obwohl die Komponenten leichtflüchtig sind — im Hochvakuum erst bei Temperaturen über 200° C sublimieren.)

An der Bildung des roten Nitrosylchlorids wurde erkannt, daß Phosphoroxychlorid mit FSO_2NO langsam Chlor gegen Fluor austauschte. ($PSCl_3$ reagierte dagegen mit FSO_2NO nicht.) Auch Thionylchlorid ergab mit FSO_2NO Nitrosylchlorid, dagegen reagierte Sulfurylchlorid nicht. Die Tetrachloride von Selen und Tellur konnten mit überschüssigem FSO_2NO zu den bisher nicht beschriebenen Verbindungen Dinitrosyl-hexafluoselenat(IV), $(NO)_2[SeF_6]$, und Dinitrosyl-hexafluotellurat(IV), umgesetzt werden:

$$Se(Te)Cl_4 + 6\,FSO_2NO \rightarrow (NO)_2[Se(Te)F_6] + 4\,NOCl + 6\,SO_2.$$

---

[12]) W. Lange, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 800 (1928).

[13]) F. Seel u. Th. Gössl, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 253 (1950).

[14]) H. Jonas, DP. Nr. 812247.

Die beiden Verbindungen zeigten in ihrer Beständigkeit ähnliche Unterschiede wie die von Ainsley, Hetherington und Robinson[15]) dargestellten Nitrylsalze $NO_2[SeF_5]$ und $(NO_2)_2[TeF_6]$. Das Dinitrosylfluoselenat (IV) spaltet bei Raumtemperatur leicht NOF ab, ohne dabei flüssig zu werden. Offenbar entsteht hierbei die Verbindung $NO[SeF_5]$. (SeF_4 schmilzt bei −13,2°!) $(NO)_2TeF_6$ schmolz bei etwa 100° C unter Zersetzung, ohne vorher im Vakuum zu sublimieren. (TeF_4 schmilzt bei 129,6° C.)

Jodtrichlorid ergab mit FSO_2NO ebenso wie mit reinem NOF die leicht erkennbaren Reaktionsprodukte Jod und Stickoxyd, sowie eine flüchtige Fluorverbindung, welche den „Wassertropfentest" der Nitrosylsalze gab, sich jedoch nicht von dem leicht sublimierenden Jod abtrennen ließ. Offensichtlich entstand das Jod durch Disproportionierung des primär gebildeten Jodtrifluorids:

$$JCl_3 + 3\,FSO_2NO \rightarrow JF_3 + 3\,NOCl + 3\,SO_2 \qquad 5\,JF_3 \rightarrow 3\,JF_5 + J_2.$$

An die bei der Umsetzung der Trichloride von P, As und Sb beobachteten Verhältnisse erinnert die Entstehung von NO. Es liegt nahe, dieselbe durch die Bildung des leicht in seine Komponenten dissoziierenden Nitrosylfluojodats(V), $NO[JF_6]$, zu erklären:

$$JCl_3 + 6\,FSO_2NO \rightarrow NO[JF_6] + 2\,NO + 3\,NOCl + 6\,SO_2.$$

Durch Umsetzen von Nitrosylfluorid mit Jodpentafluorid ließ sich das zersetzliche Nitrosylfluojodat(V) in reiner Form gewinnen ($NOF + JF_5 \rightarrow NO[JF_6]$).

δ) Umsetzungen mit Oxyden. Die bereits von Meier[2]) ausgeführte Umsetzung $FSO_2NO + SO_3 \rightarrow NO[SO_3F] + SO_2$ konnte bestätigt werden. Durch Stickstoffdioxyd wurde FSO_2NO langsam zu Nitrosylfluosulfonat oxydiert: $FSO_2NO + NO_2 \rightarrow NO[SO_3F] + NO$.

ε) Umsetzungen mit organischen Verbindungen. Mit gesättigten Kohlenwasserstoffen setzte sich FSO_2NO nicht um. Tetramethyläthylen ergab ein Harz, das alle Elemente des FSO_2NO enthielt. Daneben bildete sich in geringer Menge eine blaue, flüchtige Verbindung. Benzol färbte sich in Berührung mit FSO_2NO schwach gelborange. (Nach Ruff[6]) ergibt Benzol mit NOF in geringem Maße Nitrosobenzol.) Äthyljodid, Trimethylchlormethan und Benzylchlorid setzten sich unterhalb −10° C mit FSO_2NO nicht um. Tetrachlor-

[15]) E. E. Ainsley, G. Hetherington u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1119.

äthylen addierte weder die NOF-Komponente, noch wurden Chlor- gegen Fluoratome ausgetauscht.

Das salzartige Tetramethylammoniumchlorid setzte sich in verflüssigtem Schwefeldioxyd mit FSO_2NO quantitativ zu Nitrosylchlorid und Tetramethylammoniumfluorid um:

$$FSO_2NO + Cl^- \rightarrow SO_2 + NOCl + F^- .$$

Durch dieselbe Ionengleichung ist auch die in flüssigem SO_2 verlaufende Umsetzung von Triphenylchlormethan in Triphenylfluormethan zu deuten, da ersteres in fl. SO_2 zu Triphenylcarbenium- und Chlor-ionen dissoziiert ist.

Das Ergebnis der Alkoholyse mit Methanol entsprach völlig dem Resultat der Hydrolyse: es bildete sich Methylnitrit, Fluorwasserstoff und Schwefeldioxyd:

$$FSO_2NO + CH_3OH \rightarrow SO_2 + CH_3ONO + HF.$$

Essigsäure setzte sich mit FSO_2NO zu gelbem (leicht in Essigsäureanhydrid und N_2O_3 disproportionierenden) Acetylnitrit, HF und SO_2 um. Essigsäureanhydrid ergab Acetylnitrit und Acetylfluorid. (Hiermit vergleichbar ist die Spaltung mit HF, welche zu Acetylfluorid und Essigsäure führt.) Organische Säurechloride, wie z. B. Acetylchlorid und Benzoylchlorid tauschten ebenso wie die anorganischen Säurechloride das Chlor gegen Fluor aus.

3. Diskussion

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß sich das Additionsprodukt von Schwefeldioxyd an Nitrosylfluorid im allgemeinen wie ein bloßes Gemisch der beiden Komponenten verhält. Im Hinblick auf die Zersetzlichkeit der Verbindung ist diese Tatsache — welche keinen Rückschluß auf die Konstitution der Verbindung ermöglicht — nicht sehr überraschend. Besonders fällt auf, daß die Wirksamkeit der Komponente SO_2 völlig in den Hintergrund gedrängt ist. So wurden ja die Oxydationsleistungen von NOF gegenüber den Fluoriden und Chloriden des dreiwertigen Phosphors, Arsens und Antimons durch das in $SO_2 \cdot NOF$ enthaltene Schwefeldioxyd nicht gehemmt. Interessant ist, daß die Reaktionen des Schwefeldioxyd-Additionsproduktes an Nitrosylfluorid weitgehend mit den Umsetzungen der SO_2-Addukte der Alkalimetallfluoride übereinstimmen[16]). So lassen sich z. B. die folgenden Reak-

[16]) Vgl. F. Seel, H. Jonas, L. Riehl u. J. Langer, Angew. Chem. **67**, 32 (1955). Über Fluorsulfinate wird demnächst in dieser Zeitschrift ausführlicher berichtet.

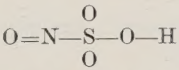
tionen von KSO_2F und $ONSO_2F$ miteinander vergleichen:

$$KSO_2F + Cl_2 \rightarrow KCl + ClSO_2F$$
$$ONSO_2F + Cl_2 \rightarrow ONCl + ClSO_2F$$

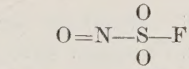
$$2\,KSO_2F + SiF_4 \rightarrow K_2SiF_6 + 2\,SO_2$$
$$2\,ONSO_2F + SiF_4 \rightarrow (NO)_2SiF_6 + 2\,SO_2$$

$$KSO_2F + CH_3COCl \rightarrow KCl + CH_3COF + SO_2$$
$$ONSO_2F + CH_3COCl \rightarrow ONCl + CH_3COF + SO_2.$$

Die Umsetzung mit Chlor deutet darauf hin, daß in dem Additionsprodukt von SO_2 an NOF ebenso wie in den „Fluorsulfinaten" die Gruppe $F{-}SO_2$ enthalten ist. (Die Bildung von $ClSO_2F$ auf dem Wege $NOF + Cl_2 \rightarrow NOCl + ClF$, $SO_2 + ClF \rightarrow ClSO_2F$ erscheint sehr unwahrscheinlich, da sich NOF mit Cl_2 auch nicht andeutungsweise zu NOCl und ClF umsetzt.) Einen Hinweis auf die Koordinationszahl des Schwefels ergibt sich aus dem Verhalten der in SO_2 suspendierten (und teilweise gelösten) Verbindung gegenüber N_2O_4: während das in fl. SO_2 gut lösliche Tetramethylammoniumfluorsulfinat, $[N(CH_3)_4]SO_2F$, Distickstofftetroxyd augenblicklich zum blauen Distickstofftrioxyd reduziert, verläuft die entsprechende Umsetzung mit FSO_2NO sehr träge. Aus der Tatsache, daß ausgesprochene Reduktionswirkungen (wie sie bei Sulfiten und Fluorsulfinaten zu beobachten sind) im Falle von FSO_2NO fehlen, ist zu schließen, daß die vierte Koordinationsstelle des Schwefels blockiert wird. Damit wird äußerst wahrscheinlich, daß das Additionsprodukt von SO_2 an NOF das Fluorid der unbekannten — offensichtlich unbeständigen — Nitrososulfonsäure ist:



Nitrososulfonsäure



Nitrososulfurylfluorid.

Es erscheint durchaus möglich, daß Nitrososulfonsäure in wäßrigen Lösungen im Gleichgewicht mit salpetriger Säure und Schwefeldioxyd kurzzeitig beständig ist. Daß es unmöglich ist, sie in reiner Form präparativ zu isolieren, liegt wohl daran, daß ihre Gleichgewichtspartner mit ihr rasch weiterreagieren können, salpetrige Säure unter Bildung von Stickoxyd und Schwefelsäure,

$$ON \cdot OH + ON \cdot SO_3H \rightarrow 2\,NO + SO_4H_2,$$

schweflige Säure unter Bildung von Hydroxylamindisulfonsäure, welche durch HNO_2 weiter zu Distickstoffoxyd und Schwefelsäure zersetzt wird:

$$SO_3H_2 + ON \cdot SO_3H \rightarrow HON(SO_3H)_2$$
$$HON(SO_3H)_2 + HNO_2 \rightarrow N_2O + 2\,SO_4H_2.$$

Experimentelle Hinweise

Nitrosylfluorid wurde nach Vorschriften von Balz und Mailänder[1]) bzw. Ruff, Menzel u. Neumann[6]) hergestellt[17]), wobei sich bald die Umsetzung von Stickoxyd mit Fluor vorteilhafter erwies als die Methode der Umsetzung von $NOBF_4$ mit NaF. Zur Überführung in FSO_2NO wurde auf das durch Fraktionierung gereinigte Nitrosylfluorid soviel Schwefeldioxyd kondensiert, daß nach dem Auftauen eine Suspension von FSO_2NO in flüssigem SO_2 vorlag. Durch fraktionierte Verdampfung und Kondensation konnte aus dieser Suspension reines Nitrososulfurylfluorid gewonnen werden. Sofern dies möglich war (wie z. B. bei der Umsetzung mit Chloriden) wurde auf die Abtrennung des SO_2-Überschusses verzichtet. Zur Aufbewahrung des Nitrososulfurylfluorids diente eine Quarzampulle mit silikon-gefettetem Hahn, welche in ein Trockeneis-Kältebad eingestellt wurde.

Es wurde in einer geschlossenen Apparatur gearbeitet, in welcher nach dem Evakuieren flüchtige Stoffe durch Verdampfen und Tiefkühlung bewegt werden konnten. Diejenigen Teile der Apparatur, in welchen NOF und FSO_2NO bewegt wurden, bestanden aus Quarz, andere Teile, welche mit minder agressiven Stoffen in Berührung kamen, aus Jenaer Geräteglas. Umsetzungen mit FSO_2NO wurden stets in „Hostaflon"-Gefäßen durchgeführt, welche in den Quarzteil der Apparatur eingebaut waren. Das Polytrifluorchloräthylen zeigte auch nach längerer Berührung mit NOF und FSO_2NO — über Raumtemperatur wurde nicht erwärmt — keine Veränderung. Flüchtige Stoffe, wie BCl_3, $SiCl_4$, $TiCl_4$, SO_3, CH_3OH, CH_3COCl usw. wurden nach früher beschriebenen Methoden[18]) in Ampullen mit dünnwandigem Kopf eingefüllt und vor ihrer Umsetzung im Vakuum der Apparatur mit magnetisch bewegten Hämmern zertrümmert.

Die benötigten Ausgangsstoffe wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt. Gasförmige Reaktionsprodukte wurden, soweit dies möglich war, durch Molekulargewichtsbestimmung mittels der Schwebewaage identifiziert. Zur Analyse fester Nitrosylverbindungen wurde auf dieselben häufig Methanol destilliert und das gebildete Methylnitrit jodometrisch bestimmt[19]). Fluor wurde als PbFCl gefällt und dessen Menge argentometrisch ermittelt.

Für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie („Fonds der Chemie").

---

[17]) Vgl. „Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", herausgegeb. von G. Brauer, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954, S. 151/52.

[18]) Vgl. F. Seel, Z. anorg. Chem. **252**, 35 (1943.)

[19]) Vgl. F. Seel u. H. Meier, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 196 (1953).

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1955.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Jährlich erscheinen 5 Bände mit je 6 Heften. Bezugspreis pro Band DM 24.— zuzügl. Postgebühren